

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018791

International filing date: 16 December 2004 (16.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-167081
Filing date: 04 June 2004 (04.06.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 27 January 2005 (27.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

24.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 6 月 4 日
Date of Application:

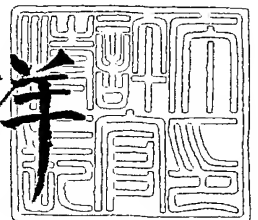
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 1 6 7 0 8 1
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 4 - 1 6 7 0 8 1]

出 願 人 東京エレクトロン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 1 0 月 5 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 JPP033120
【提出日】 平成16年 6月 4日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C01B 13/11
H01L 21/00

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東京エレクトロン株式会社内
【氏名】 伊藤 規宏

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東京エレクトロン株式会社内
【氏名】 徳野 圭哉

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東京エレクトロン株式会社内
【氏名】 折居 武彦

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東京エレクトロン株式会社内
【氏名】 中森 光則

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東京エレクトロン株式会社内
【氏名】 飯野 正

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東京エレクトロン株式会社内
【氏名】 斉藤 祐介

【発明者】
【住所又は居所】 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 T B S 放送センター東京エレクトロン株式会社内
【氏名】 大野 宏樹

【特許出願人】
【識別番号】 000219967
【氏名又は名称】 東京エレクトロン株式会社

【代理人】
【識別番号】 100096644
【弁理士】
【氏名又は名称】 中本 菊彦

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 003403
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9107361

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

処理部内に収容された被処理体にオゾンガスを供給して処理を施すオゾン処理方法であって、

放電によって生成されたオゾンガスに水蒸気を混合させた後、混合させた混合流体を、シリコン化合物に接触させてオゾンガス中の金属成分をシリコン化合物に吸着して、精製されたオゾンガスを上記処理部に供給する工程を有する、ことを特徴とするオゾン処理方法。

【請求項 2】

請求項 1 記載のオゾン処理方法において、

上記混合流体を冷却して、水分とオゾンガスとを気液分離する工程を更に有する、ことを特徴とするオゾン処理方法。

【請求項 3】

処理部内に収容された被処理体にオゾンガスを供給して処理を施すオゾン処理装置であって、

放電によりオゾンガスを生成するオゾン発生手段と、

上記オゾン発生手段により生成されたオゾンガスを上記処理部に供給するオゾンガス供給管路と、

水蒸気生成手段により生成された水蒸気を上記オゾンガス供給管路に送る水蒸気供給管路と、

上記オゾンガス供給管路と水蒸気供給管路の接続部の下流のオゾンガス供給管路に介設され、シリコン化合物を収容する金属成分吸着手段と、を具備することを特徴とするオゾン処理装置。

【請求項 4】

請求項 3 記載のオゾン処理装置において、

上記オゾンガス供給管路における上記金属成分吸着手段の下流側に介設され、オゾンガスと水蒸気の混合流体を冷却する冷却手段と、

上記オゾンガス供給管路に介設され、上記冷却手段によって冷却された混合流体を水分とオゾンガスとに気液分離する気液分離手段と、を更に具備することを特徴とするオゾン処理装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】オゾン処理方法及びオゾン処理装置

【技術分野】

【0001】

この発明は、例えば半導体ウエハやLCD用ガラス基板等の被処理体にオゾンガスを含む処理ガスを供給して処理を施すオゾン処理方法及びオゾン処理装置に関するものである。

【背景技術】

【0002】

一般に、半導体デバイスの製造工程においては、被処理体としての半導体ウエハやLCD用ガラス基板等（以下にウエハ等という）にレジスト液を塗布してレジスト膜を形成し、フォトリソグラフィ技術を用いて回路パターンを縮小してレジスト膜に転写し、これを現像処理し、その後、ウエハ等からレジスト膜を除去する一連の処理が施されている。

【0003】

また、上記レジスト膜の除去方法としては、近年の環境保全の観点から廃液処理が容易なオゾン（O₃）を用いる方法が提案されている。この場合、オゾンを生成する手段として、一对の電極の間に例えばセラミックをコーティングした誘電体を挟み、その電極間に交流の高電圧を印加してできる放電空間に酸素を流すことによってオゾンを生成する無声放電式のオゾン発生器が一般に知られている（例えば、特許文献1参照）。

【特許文献1】特開平1-282104号公報（第3頁右上欄第3～17行、第3図）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、上記特開平1-282104号公報に記載の技術においては、セラミックをコーティングした誘電体（セル）を使用するため、セラミックに添加されている金属成分例えばクロム（Cr）が放電エネルギーによって誘電体からスパッタされて、生成されたオゾンガス中に含まれ、その状態でオゾンガスを用いてウエハ等の処理を行うと、Cr等の金属成分がウエハ等に付着するという問題があった。

【0005】

この発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、放電によって生成されたオゾンガス中に含まれる金属成分の除去（捕集）効率を高めて、最適なオゾン処理を行えるようにしたオゾン処理方法及びオゾン処理装置を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

上記課題を解決するために、請求項1記載のオゾン処理方法は、処理部内に収容された被処理体にオゾンガスを供給して処理を施すオゾン処理方法を前提とし、放電によって生成されたオゾンガスに水蒸気を混合させた後、混合させた混合流体を、シリコン化合物に接触させてオゾンガス中の金属成分をシリコン化合物に吸着して、精製されたオゾンガスを上記処理部に供給する工程を有する、ことを特徴とする。

【0007】

請求項2記載のオゾン処理方法は、請求項1記載のオゾン処理方法において、上記混合流体を冷却して、水分とオゾンガスとを気液分離する工程を更に有する、ことを特徴とする。

【0008】

請求項3記載のオゾン処理装置は、請求項1記載のオゾン処理方法を具現化するもので、放電によりオゾンガスを生成するオゾン発生手段と、上記オゾン発生手段により生成されたオゾンガスを上記処理部に供給するオゾンガス供給管路と、水蒸気生成手段により生成された水蒸気を上記オゾンガス供給管路に送る水蒸気供給管路と、上記オゾンガス供給管路と水蒸気供給管路の接続部の下流のオゾンガス供給管路に介設され、シリコン

化合物を収容する金属成分吸着手段と、を具備することを特徴とする。

【0009】

請求項4記載のオゾン処理装置は、請求項2記載のオゾン処理方法を具現化するもので、請求項3記載のオゾン処理装置において、上記オゾンガス供給管路における上記金属成分吸着手段の下流側に介設され、オゾンガスと水蒸気の混合流体を冷却する冷却手段と、上記オゾンガス供給管路に介設され、上記冷却手段によって冷却された混合流体を水分とオゾンガスとに気液分離する気液分離手段と、を更に具備することを特徴とする。

【0010】

この発明において、上記シリコン化合物には、例えば酸化シリコン (SiO_2 , SiO)、石英、セラミック等があるが、好ましくは高純度のシリコンである方がよい。また、上記金属成分吸着手段に収容されるシリコン化合物は、オゾンガスとの接触効率を上げるために、多数のチップ状(破片状)のシリコン化合物を用いる方がよい。

【0011】

また、上記気液分離手段は、冷却手段によって冷却された混合流体を水分とオゾンガスとに気液分離するものであれば、その構造は任意でよく、例えば混合流体中の水分とオゾンガスとの比重差によって気液分離するバッファタンクや、冷却された混合流体を水中に供給して、オゾンガスを分離抽出する純水貯留タンク等を使用することができる。

【発明の効果】

【0012】

(1) 請求項1, 3記載の発明によれば、放電によって生成されたオゾンガスに水蒸気を混合させて、オゾンガス中の金属成分を含む不純物を水蒸気の水分中に溶け込ませた後、混合させた混合流体を、シリコン化合物に接触させてオゾンガス中の金属成分をシリコン化合物に吸着して、精製されたオゾンガスを処理部に供給することにより、オゾンガス中の金属成分例えばCrが除去(捕集)されたオゾンガスを処理部へ供給することができる。したがって、放電によって生成されたオゾンガス中に含まれるCr等の金属成分を効率良く除去(捕集)することができ、被処理体に金属成分が付着することのないオゾン処理を行うことができる。

【0013】

(2) 請求項2, 4記載の発明によれば、上記(1)に加えて更にオゾンガスと水蒸気の混合流体を冷却することにより、オゾンガス中の金属成分を含む不純物を、凝縮された水蒸気の水分中に溶け込ませ、不純物を溶け込ませた水分とオゾンガスとを気液分離し、分離されたオゾンガスを処理部へ供給することができる。したがって、放電によって生成されたオゾンガス中に含まれるCr等の金属成分を含む不純物を効率良く除去(捕集)することができ、被処理体に不純物が付着することのないオゾン処理を行うことができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下に、この発明の最良の実施形態を添付図面に基づいて詳細に説明する。ここでは、この発明に係るオゾン処理装置を半導体ウエハのオゾン処理装置に適用した場合について説明する。

【0015】

図1は、上記オゾン処理装置の実施形態を示す概略構成図である。

【0016】

上記オゾン処理装置は、放電によりオゾンガスを生成するオゾン発生手段であるオゾン発生器Gと、このオゾン発生器Gにより生成されたオゾンガスを処理部10に供給するオゾンガス供給管路1と、水蒸気を生成する水蒸気発生手段である水蒸気発生器3と、この水蒸気発生器3により生成された水蒸気をオゾン供給管路1に送る水蒸気供給管路30と、オゾンガス供給管路1と水蒸気供給管路30の接続部の下流のオゾンガス供給管路1に介設され、オゾンガス中の金属成分であるクロム(Cr)を吸着するシリコン化合物2aを収容する金属成分吸着手段2(以下にメタルトラップ2という)とを具備している。また、オゾンガス供給管路1におけるメタルトラップ2の下流側には、O₃ガスと水蒸気の

混合流体を冷却して、凝縮された水蒸気中の水分にO₃ガス中の不純物を溶け込ます冷却手段4と、この冷却手段4によって生成された不純物を溶け込ませた水分とO₃ガスとを気液分離する気液分離手段5及びフィルタ6が、順に介設されている。

【0017】

この場合、オゾンガス供給管路1は、耐食性に富む材料であるフッ素樹脂製部材（例えば、PFA）にて形成されている。このオゾンガス供給管路1におけるメタルトラップ2の下流側にはフィルタ6が介設されている。

【0018】

上記オゾン発生器Gは、セラミックスをコーティングしたセル（電極）を用いた無声放電式のオゾン発生器にて形成されており、酸素源としての酸素（O₂）ガスと、放電効率を上げるためのガス例えば窒素（N₂）ガスとを供給して、オゾン発生セル（電極）に交流の高電圧を印加することによってオゾン（O₃）ガスを生成するように構成されている。具体的には、オゾン発生器Gでは、例えば、1分間に4リットルの量が生成される。このようにして生成されるO₃ガス中には、セルに添加されたクロム（Cr）が放電エネルギーによるスパッタによって弾き出されてO₃ガス中に不純物として存在する。したがって、これらCrを含む不純物を除去（捕集）することが重要である。

【0019】

上記水蒸気発生器3は、供給される純水をヒータ（図示せず）によって加熱して、例えば10g/minの水蒸気を生成する能力を有しており、この水蒸気発生器3によって生成された水蒸気がオゾンガス供給管路1中を流れるO₃ガスに混合される。この際、オゾンガス供給管路1中の流速は速く、かつ乱流状態であるので、O₃ガスと水蒸気はメタルトラップ2に至るまでに混合された状態となる。この場合、オゾンガス供給管路1における水蒸気発生器3との接続部と、メタルトラップ2との間の管路長さを長くすることにより、O₃ガスと水蒸気との接触時間が長くなるので、O₃ガスと水蒸気との混合が満遍なく均一に行われる。また、水蒸気の発生量を増大させることによってO₃ガスと水蒸気との混合を満遍なく均一にすることができる。

【0020】

上記メタルトラップ2は、オゾンガス供給管路1と同様に耐食性に富む材料であるフッ素樹脂製部材（例えば、PFA）にて形成される容器2b内に、シリコン化合物2a例えば高純度シリコンウエハを砕いてチップ状（破片状）にしたものが多数収容されている。シリコン化合物2aは、シリコンウエハ以外に例えば石英やセラミック等のチップ状（破片状）のもであってもよい。このメタルトラップ2の容器2bの下部にオゾンガス供給管路1の供給側（上流側）が接続され、容器2bの上部にオゾンガス供給管路1の排出側（下流側）が接続されている。

【0021】

このように構成されるメタルトラップ2によれば、容器2bの下部側から容器2b内に流入するO₃ガスと水蒸気との混合流体がシリコン化合物2aに接触して容器2bの上部から流出することで、水蒸気的水分中に溶け込まれたオゾンガス中の不純物として存在するCr成分がシリコン化合物2aに吸着（捕集）される。

【0022】

また、メタルトラップ2の容器2bの下部には、切換弁V1を介して洗浄液供給源7と純水供給源8が接続されると共に、図示しない乾燥空気供給源が接続され、かつ、ドレイン弁V2を介設したドレイン管路9が接続されている。このように構成することにより、定期的にメタルトラップ2の容器2b内に洗浄液例えばフッ酸、塩酸等の酸性の薬液を供給してシリコン化合物2aに付着したCrを洗浄した後、リンス液である純水を供給してリンス処理を行い、その後、乾燥空気を供給して乾燥処理を施すことができる。したがって、メタルトラップ2におけるCrの吸着効率を一定の状態に維持することができる。なお、メタルトラップ2の洗浄ーリンスー乾燥処理を行う代わりにシリコン化合物2aをユニット化して交換可能にしてもよい。

【0023】

上記冷却手段4は、オゾンガス供給管路1と同様に耐食性に富む材料であるフッ素樹脂製部材（例えば、PFA）にて形成される冷却タンク40と、この冷却タンク40の下端側部に接続される冷却水供給管路42と、冷却タンク40の上端側部に接続される冷却水排出管路43とで主に構成されている。この場合、オゾンガス供給管路1の熱交換部41は、冷却タンク40の内部において上端部から下端部にかけてコイル状に配設されている。この熱交換部41もオゾンガス供給管路1と同様に耐食性に富む材料であるフッ素樹脂製部材（例えば、PFA）にて形成されている。また、冷却水供給管路42と冷却水排出管路43は、工場側の冷却水供給源に接続されて循環供給されるようになっている。

【0024】

このように構成される冷却手段4において、オゾンガス供給管路1の熱交換部41中を流れるO₃ガスと水蒸気との混合流体は、冷却タンク40中に供給される冷却水（約20℃）との熱交換によって冷却され、水蒸気が凝縮される。このとき、水蒸気の水分が結露して、水分中にCrを含む不純物を溶け込ませて、O₃ガスと隔離した状態にする。

【0025】

上記気液分離手段5は、上端にオゾンガス供給管路1の供給側と排出側を接続し、下端にドレイン管路51を接続したバッファタンク50にて形成されている。なお、ドレイン管路51にはドレイン弁52が介設されている。

【0026】

このように構成される気液分離手段5において、冷却手段4によって不純物を溶け込ませた水分とO₃ガスとの混合流体がバッファタンク50内に供給されると、比重差によって水分とO₃ガスとが気液分離されて、水分はバッファタンク50の下方に落下し、O₃ガスがオゾンガス供給管路1の排出側に流れる。オゾンガス供給管路1に流れたO₃ガスはフィルタ6を通過する際、更にO₃ガス中に存在するパーティクル等の不純物が除去されて、処理用の水蒸気と混合されて処理部10に供給される。

【0027】

上記のように構成されるオゾン処理装置によれば、オゾン発生器Gによって生成されたO₃ガスに、水蒸気発生器3によって生成された水蒸気を混合させた後、O₃ガスと水蒸気の混合流体をメタルトラップ2の容器2b内に流入してシリコン化合物2aに接触させて、混合流体中のCr成分をシリコン化合物2aにて吸着させて、O₃ガスを精製することができる。更に、メタルトラップ2を通過した混合流体を冷却手段4によって冷却して、凝縮された水蒸気の水分中にO₃ガス中のCr等の不純物を溶け込ませて、O₃ガスと隔離状態にした後、不純物を溶け込ませた水分とO₃ガスとを気液分離手段5によって気液分離して、分離されたO₃ガスを処理部10に供給することができる。

【0028】

したがって、メタルトラップ2によるCr成分吸着工程と、凝縮されたO₃ガスと水蒸気の混合流体を気液分離する工程との2工程によってO₃ガスを精製することができるので、ウエハWのオゾン処理すなわちレジスト膜を水溶性に変質させる処理を最適に行うことができる。

【0029】

なお、上記実施形態では、この発明に係るオゾン処理装置が半導体ウエハの洗浄処理装置に適用される場合について説明したが、この発明は、これに限定されるものではない。例えば、基板は半導体ウエハに限らず、その他のLCD用ガラス基板やCD基板等であってもよい。

【図面の簡単な説明】

【0030】

【図1】 この発明に係るオゾン処理装置の実施形態を示す概略構成図である。

【符号の説明】

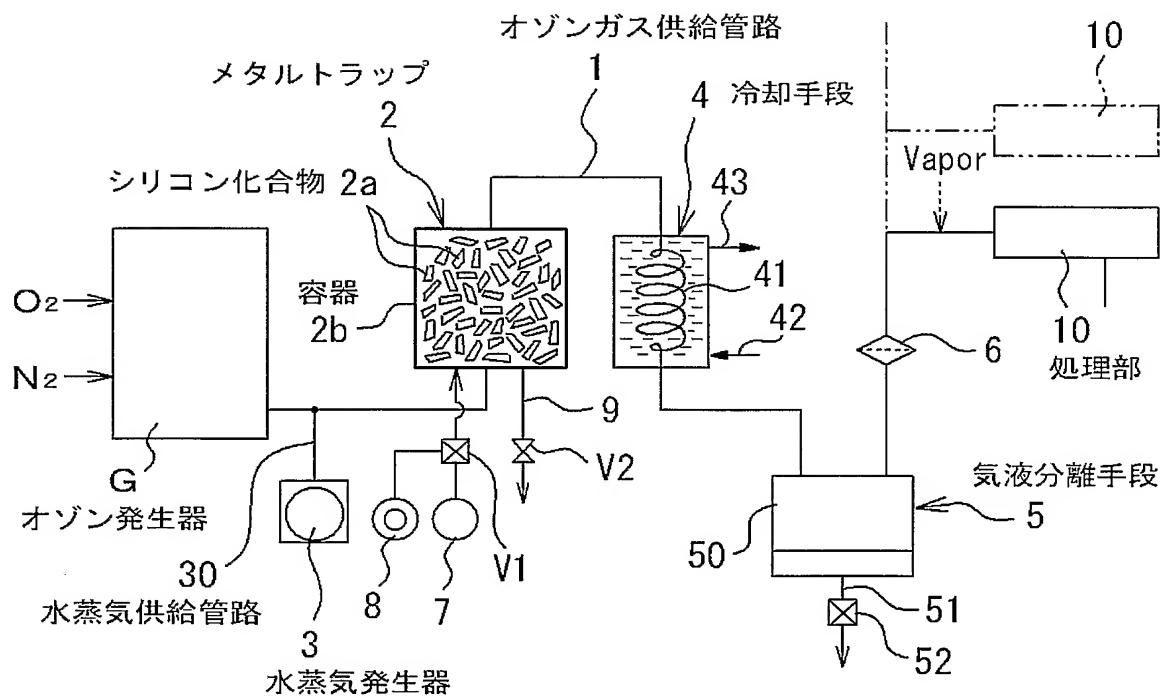
【0031】

G オゾン発生器（オゾン発生手段）

1 オゾンガス供給管路

- 2 メタルトラップ（金属成分吸着手段）
- 2 a シリコン化合物
- 2 b 容器
- 3 水蒸気発生器（水蒸気発生手段）
- 4 冷却手段
- 5 気液分離手段
- 1 0 処理部
- 3 0 水蒸気供給管路
- W 半導体ウエハ（被処理体）

【書類名】 図面
【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放電によって生成されたオゾンガス中に含まれる金属成分の除去（捕集）効率を高め、最適なオゾン処理を行えるようにしたオゾン処理方法及びオゾン処理装置を提供すること。

【解決手段】 オゾン発生器 G の放電によって生成された O₃ ガスに水蒸気を混合させた後、混合させた O₃ ガスと水蒸気の混合流体を、メタルトラップ 2 の容器 2 b 内に収容されるシリコン化合物 2 a に接触させて、O₃ ガス中の金属成分（C r）をシリコン化合物 2 a によって吸着して、精製された O₃ ガスを処理部 1 0 へ供給する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 4 - 1 6 7 0 8 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 1 9 9 6 7]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 4 月 2 日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号
氏 名	東京エレクトロン株式会社